

## Removable pressure-sensitive adhesive sheet

**Publication number:** CN1303899

**Publication date:** 2001-07-18

**Inventor:** KOYUKI YAMAMOTO (JP); TOMOKO TARUNO (JP);  
KEISUKE WATANABE (JP)

**Applicant:** NITTO ELECTRIC WORKS CO LTD (JP)

**Classification:**




**- international:** C08G18/40; C08G18/62; C09J7/02; C09J175/04;  
C08G18/00; C09J7/02; C09J175/04; (IPC1-7):  
C09J7/02

**- european:** C08G18/40A12; C08G18/62; C09J7/02F2D; C09J175/04

**Application number:** CN20000137282 20001214

**Priority number(s):** JP19990355190 19991214; JP20000261963 20000830

**Also published as:**

 EP1108770 (A2)  
 US6984413 (B2)  
 US2003012949 (A1)  
 JP2001234136 (A)  
 EP1108770 (A3)

more >>

**Report a data error he**

Abstract not available for CN1303899

Abstract of corresponding document: **EP1108770**

A removable pressure-sensitive adhesive sheet is disclosed which, when used for fixing adherends thereto in work processing or the like, has such a degree of tackiness as not to peel off the adherends and which, after the work processing or the like, can be easily removed from the adherends without fouling them. The removable pressure-sensitive adhesive sheet comprises a pressure-sensitive adhesive layer constituted of a pressure-sensitive adhesive comprising a polymer in which the content of low-molecular components having a molecular weight of  $10^5$  or lower is 10% by weight or lower. The polymer constituting the pressure-sensitive adhesive may be an acrylic polymer obtained by polymerizing one or more monomers in liquid or supercritical carbon dioxide. The removable pressure-sensitive adhesive sheet can be used, e.g., as a pressure-sensitive adhesive sheet for semiconductor wafer processing.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.<sup>7</sup>

C09J 7/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00137282.3

[43] 公开日 2001 年 7 月 18 日

[11] 公开号 CN 1303899A

[22] 申请日 2000.12.14 [21] 申请号 00137282.3

[30] 优先权

[32] 1999.12.14 [33] JP [31] 355190/1999

[32] 2000.8.30 [33] JP [31] 261963/2000

[71] 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 山本孝幸 樽野友浩

渡边敬介 松村健

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可除去的压敏粘合片

[57] 摘要

公开了一种可除去的压敏粘合片,其中当在制件加工等中用于向其上固定粘附体时,它的胶粘性的强度使它不会从粘附体上剥离,而且,在制件等加工之后,它能够从粘附体上容易地除去,且不弄脏它们。可除去的压敏粘合片含有由压敏粘合剂组成的压敏粘合层,该粘合剂包括分子量为 $10^5$ 或更少的低分子组分的含量为10%重量或更少。构成压敏粘合剂的聚合物可以是通过在液体或超临界二氧化碳中聚合一种或多种单体而得到的丙烯酸类聚合物。可除去的压敏粘合片可以用作,例如用于半导体晶片加工的压敏粘合片。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1.可除去的压敏粘合片,其包括由压敏粘合剂组成的压敏粘合层,该  
粘合剂含有其中分子量为  $10^5$  或更少的低分子组分的含量为 10%重量  
5 或更少的聚合物。

2.根据权利要求 1 的可除去的压敏粘合片,其中构成压敏粘合剂的聚  
合物是通过在液体或超临界二氧化碳中聚合一种或多种单体而得到的  
丙烯酸类聚合物。

3.根据权利要求 1 的可除去的压敏粘合片,其用于半导体晶片加工。

10 4.根据权利要求 2 的可除去的压敏粘合片,其用于半导体晶片加工。

## 说明书

## 可除去的压敏粘合片

- 5 本发明涉及一种减少了污垢的可除去的压敏粘合片，其适用于制备精加工元件，例如各种工业元件，如半导体，电路，各种印刷线路板，各种障板（masks）以及引线框。

通常以如下方法制备半导体集成电路：通过切割高纯度的单晶硅等以得到晶片，形成一定的电路结构，例如通过蚀刻在晶片表面上的集成  
10 电路，随后用研磨机研磨该晶片的背面而使晶片的厚度降低到约 100—600 $\mu\text{m}$ ，最后切割该晶片以形成集成电路片。在进行研磨时，将压敏粘合片施加到晶片的前侧，防止晶片断裂或有利于研磨。在进行切割时，将压敏粘合片施加到晶片的背面来切割粘合固定到片材上的晶片。切割后，将形成的电路片从基膜侧用针状体向上推，然后收集，然后固定到  
15 冲模衬垫上。

用于这些用途的压敏粘合片需要具有这种程度的胶粘性：在研磨和切割期间，不会剥落下来。这些压敏粘合片同时还需要这样低程度的胶粘性：研磨或切割后，当采集晶片时，能够容易地从半导体晶片上剥离，而不弄坏它们。而且，最好压敏粘合片在晶片的前侧或背面不留有残余  
20 的粘合剂，而不会弄脏晶片表面。

近来，有一种半导体的直径增大而厚度降低的趋势，并且用酸蚀刻晶片背面的步骤变成辅助操作。在这些情形下，对于这些压敏粘合片，在各种性能之间保持平衡变得很困难，这些性能包括：加工过程中的耐水性，在加工中或除去片材时不会导致晶片断裂的性能，在酸蚀刻中的  
25 耐酸性，可除去性和无污垢性。而且，鉴于近来的形势，即 LOC 结构的半导体封装和具有冲模衬垫的面积小于晶片结构的半导体封装已被日益使用，这对于减少切割步骤中晶片背面污垢的压敏粘合片变得更加重要，从而不会损害半导体晶片的背面附着到封装上，因为在那些封装中，集成电路的背面直接与封装树脂接触，这与传统的包装不同。

30 用于近来最具有吸引力的半导体晶片加工的压敏粘合片是辐射固化

类型的压敏粘合片，即含有基膜和成形在其一个侧面上的辐射固化压敏粘合层的压敏粘合片。因为这种类型的压敏粘合片在其常态具有高粘性，所以其向晶片的背面和前侧的施加也产生了高粘性，这能够使压敏粘合片经得住用于研磨和切割的水压。预计还可以产生令人满意的耐酸性，例如当压敏粘合剂具有适当选择的组成时。在加工后，用射线例如光照射压敏粘合片，而使压敏粘合层固化，其中压敏粘合层的胶粘性显著降低。结果，得到了令人满意的可除去性和不会导致晶片断裂的性能。这种类型的压敏粘合片还具有一个优点，即：在得到关于晶片无污垢性能的相对令人满意的结果时，固化也是有益的。

10 然而，辐射固化压敏粘合片有一个缺点，即：当由于光照射而固化时，它散发出强烈的气味，并且该气味不但使工人不舒服，而且从健康和卫生的观点来看，它也决不是所希望的。虽然在除去之后的晶片无污垢性能方面，该压敏粘合片大大优于其他的压敏粘合片，但还有压敏粘合片留有大约微米或亚微米的残余粘合剂的情况。在切割后的晶片的背面上有污垢的情况中，当半导体包装进行回流焊接时，这是在集成电路背面和封装树脂之间产生不希望有的分离的原因。即，有一个问题：破坏了半导体集成电路的长时期的可靠性。

根据这些情况，已经完成了本发明。

因此，本发明的一个目的是提供一种可除去的压敏粘合片，其中当  
20 在制件加工等中用于向其上固定粘附体时，该粘合片具有的胶粘性使其不会从附粘体上剥落，以及当制件加工之后等，它可以从粘附体上容易地除去，而不会将它们弄脏。具体地，该目的是提供一种可除去的压敏粘合片，其中例如当用作半导体晶片加工的辐射固化的压敏粘合片时，该粘合片在加工中例如研磨或切割时具有高粘性以利于加工，而且在加工之后，通过射线的辐射固化，其可以被容易地除去而不会导致晶片断裂等。而且，该压敏粘合片既不会因为固化而散发出强烈的气味，也不会留有约微米或亚微米的残余粘合剂污迹。特别地，不可能发生由于该晶片背面的污垢而导致的集成电路背面/封装树脂的分离。

为了实现该目的，充分研究的结果表明，已经发现当使用含有压敏  
30 粘合层的压敏粘合片时，该粘合层含有低含量的分子量为 100,000 或更

低的低分子聚合组分的原料聚合物 (base polymer), 该压敏粘合层不会产生制件的有机污垢。即, 已经发现, 该压敏粘合片当用于半导体晶片加工时, 其在防止集成电路/封装树脂由于这种有机污垢而导致的分离方面是非常有益的。基于此发现, 便完成了本发明。

- 5 本发明提供了一种可除去的压敏粘合片, 其含有包含其中分子量为  $10^5$  或更低的低分子组分的含量为 10% 重量或更少的聚合物的压敏粘合层。

构成压敏粘合剂的聚合物可以是在液体或超临界二氧化碳中聚合一种或多种单体而得到的丙烯酸类聚合物。构成压敏粘合剂的聚合物还可以是在水溶液分散体系中聚合一种或多种单体而得到的丙烯酸类聚合物, 或者可以是在有机溶剂例如甲苯中溶液聚合一种或多种单体而得到的丙烯酸类聚合物。可除去的压敏粘合片可以用作半导体晶片加工的压敏粘合片。

- 15 可以用于构成本发明可除去的压敏粘合片的压敏粘合层的压敏粘合剂, 可以是任何常规的用于压敏粘合片的压敏粘合剂。其中, 优选含有丙烯酸类聚合物的丙烯酸压敏粘合剂作为原料聚合物(压敏粘合剂的基本组分)。

用作丙烯酸类聚合物原料的单体的例子包括(甲基)丙烯酸烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸  $C_{1-18}$  烷基酯, 如丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯, 丙烯酸辛酯, 甲基丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己基酯和甲基丙烯酸辛酯。这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用, 或者是其两种或多种组合使用。还可以将这些(甲基)丙烯酸烷基酯的一种或多种作为主要单体与一种或多种其他与之可共聚的单体组合使用。

- 25 可共聚合单体的典型例子包括: 含有羧基的烯属 (ethylenically) 不饱和单体例如(甲基)丙烯酸, 巴豆酸, 衣康酸, 马来酸和富马酸。其中特别优选的单体是丙烯酸。这种含有羧基的烯属不饱和单体是使聚合物具有交联键的必要组分。

而且, 能被进一步使用的可共聚合的单体是已知用于丙烯酸压敏粘合剂的改性单体的各种单体中的任何一种。改性单体的例子包括乙烯基

30

酯，例如乙酸乙烯基酯，苯乙烯类型的单体例如苯乙烯，含有氰基的单体例如丙烯腈和（甲基）丙烯酰胺和其环状或非环状的衍生物。

从粘合性的观点来看，这些可共聚合单体以所有单体组分的总量为基准，优选达 50% 重量，这些单体组分包括主单体。

- 5 在分解产生自由基的引发剂的作用下可以进行聚合反应。可以使用任何用于自由基聚合反应的引发剂。特别是在温度为 40—100℃ 时进行聚合的情况中，各种有机过氧化物和偶氮化合物可以用作该引发剂。其例子包括有机过氧化物例如过氧化二苯甲酰，二叔丁基过氧化物，氢过氧化枯烯和月桂基过氧化物，偶氮化合物例如 2,2'-偶氮二异丁腈和偶氮二异戊腈。在温度为 20—40℃ 时进行聚合反应的情况中，可以使用二元引发剂（氧化还原引发剂）。其例子包括由过氧化二苯甲酰和二甲基苯胺组成的二元系统。
- 10

使用的引发剂数量是上述丙烯酸类单体聚合中通常使用的数量。例如其数量通常是每 100 重量份的单体约为 0.005—10 重量份，优选 0.1-5 重量份。

15

本发明的重要特征在于其中分子量为 100,000 或更少的低分子组分含量为 10% 重量或更少的聚合物用作构成压敏粘合剂的原料聚合物。例如通过在作为稀释剂的液体或超临界二氧化碳中聚合单体，可以得到这样的聚合物。聚合物中低分子组分的含量可以通过凝胶渗透色谱法（GPC）而测定。

20

例如，作为稀释剂的二氧化碳使用的数量可以每 100 重量份的所有单体组分为 5—2,000 重量份，优选约 20—900 重量份。聚合反应在二氧化碳的压力调整为例如约 5.73-40MPa 时进行，温度例如为约 20—100℃，通常约 10 小时。根据需要，聚合的压力和温度可以分段变化。

- 25 作为稀释剂使用的二氧化碳不但有效地保持了该体系在整个聚合中处于低粘度，由于其稀释效果而提高了搅拌的效率，而且抑制了自由链的转移。鉴于此，可以得到比传统的用有机溶剂合成的聚合物的低分子组分含量低的高分子量聚合物。因此，通过使用这种聚合物作为粘合剂原料聚合物，可以得到压敏粘合剂，其在粘合力和粘合强度方面都是极
- 30 好的，而且减少了粘附体的污垢。

虽然单独的二氧化碳通常足以用作稀释剂，根据需要，它可以含有少量的有机溶剂用于掺混性的改进，等等。

当根据单体种类适当选择包括引发剂的种类和数量、聚合温度、和聚合时间的聚合条件时，通过在有机溶剂例如甲苯或乙酸乙酯作为稀释剂中溶液聚合一种或多种单体，可以得到其中分子量为 100,000 或更少的低分子组分的含量为 10% 重量或更少的聚合物。例如可以在配置有冷凝器、输氮管、温度计、搅拌器等的反应器中进行溶液聚合。使用的有机溶剂的数量例如是每 100 重量份的所有单体组分为 5—2,000 重量份，优选约为 20—900 重量份。

10 通过在水溶液分散体系中乳液聚合一种或多种单体，也可以得到其中分子量为 100,000 或更少的低分子组分的含量为 10% 重量或更少的聚合物。用于该聚合的方法没有特别地限定，可以根据需要使用任何所需的乳液聚合技术。例如可以使用单体混合物乳化在水中且该乳液整个地被投放到反应器中来聚合单体的方法。也可以使用单体乳化液逐滴加入的技术。虽然用于该乳化聚合的乳化剂没有特别地限定，但优选使用非离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂。乳化剂可以单独使用，也可以是其中的两种或多种组合使用。

非离子表面活性剂的例子包括聚氧乙烯烷基醚，聚氧乙烯烷基苯基醚，氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物，脱水山梨醇/脂肪酸酯和聚氧乙烯/脂肪酸酯。相反，阴离子表面活性剂的例子包括 S-烷基硫酸酯，烷基苯磺酸盐，烷基琥珀酸磺酸盐，聚氧乙烯烷基硫酸盐，和聚氧乙烯烷基磷酸酯。使用的乳化剂的数量可以根据所需的颗粒直径等进行适当的选择。然而，例如在单独使用非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂的情况下，其数量通常为每 100 重量份的所有单体组分约 0.3-30 重量份。

25 在组合使用非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的情况下，前者和后者的数量是每 100 重量份的所有单体组分分别约为 0.2-20 重量份和 0.1-10 重量份。

由上述方法合成的聚合物实际上可用作压敏粘合剂的原料聚合物。然而，通常将交联剂加入到聚合物中用于改进压敏粘合剂的粘合力。通过 30 在合成丙烯酸类聚合物中加入多官能团的（甲基）丙烯酸酯等作为内



交联剂,或者在合成丙烯酸类聚合物之后加入多官能团环氧化合物或异氰酸酯化合物等作为外交联剂,可以得到交联的丙烯酸类压敏粘合剂。除了这些技术之外,可以用射线照射进行交联处理。在这些形成交联结构的技术中,优选加入多官能团环氧化合物或多官能团异氰酸酯化合物作为外交联剂。此处使用的术语“多官能团”指的是具有两个或多个官能团。

多官能团环氧化合物的例子包括在分子中具有两个或多个环氧基的各种化合物。其中典型的例子包括山梨醇四缩水甘油醚,三羟甲基丙烷缩水甘油醚,四缩水甘油基-1,3-二氨基甲基环己烷,四缩水甘油基-m  
10 一二甲苯二胺,和三缩水甘油基-p-氨基苯酚。多官能团异氰酸酯化合物的例子包括在分子中具有两个或多个异氰酸酯基的各种化合物。其中的典型例子包括二苯甲烷二异氰酸酯,甲苯二异氰酸酯和二异氰酸 1,6-己二酯。

这些交联剂可以单独使用,或者是其中的两种或多种组合使用。可  
15 以根据丙烯酸共聚物的组成和分子量等来适当选择使用的交联剂的数量。为了促进反应,通常用于压敏粘合剂的交联催化剂,例如月桂酸二丁基锡,可以与交联剂一起加入。根据需要,可以将传统的添加剂加入到压敏粘合剂中。

本发明的可除去的压敏粘合片的构成没有特别地限定,只要它含有  
20 包括上述压敏粘合剂的压敏粘合层。它可以是包括基底和成形在其至少一个侧面上的压敏粘合层的压敏粘合片,或者是由只有压敏粘合层而无基底组成的压敏粘合片。为了保护压敏粘合层,优选用隔离(release)膜覆盖住压敏粘合层,直到使用。本发明的压敏粘合片的形状没有特别地限定,可以是例如片材或带状中的适当的一种。

25 可以根据用途等来适当选择压敏粘合层的厚度。例如,其厚度为 5—100 $\mu\text{m}$ ,优选为 10—40 $\mu\text{m}$ 。

基底可以是通常用于压敏粘合片的一种。其例子包括塑料膜(或片),例如聚烯烃树脂,聚酯树脂,氯乙烯树脂,乙酸乙烯基酯树脂,和聚酰亚胺树脂;发泡片材,金属箔,非织布和纸。这些基底可以单独  
30 使用,也可以其中的两种或多种组合使用。也可以使用在其一个或两个

面上都进行表面处理例如电晕处理的基底。基底具有适当选择的厚度，从而不会损害操作性能或其他性能。然而，其厚度通常约 50—300 $\mu\text{m}$ ，优选约 70—200 $\mu\text{m}$ 。

例如通过将含有二氧化碳的受压聚合物通过模口或其他类似的排出到空气中，从而将聚合物形成薄膜。另一种情况是，可以使用这种技术：聚合体系恢复到大气压，并将聚合物取出，再溶解于有机溶剂例如甲苯或乙酸乙酯中，然后使用辊涂布机或类似的通过传统的涂覆技术形成薄膜。在由溶液聚合法或乳液聚合法制备聚合物的情况中，可以通过将这样得到的聚合物溶液或聚合物水溶液分散系通过常规技术施加到基底或类似的上。根据需要，将这样形成在胶粘体，基底，隔离纸或类似的上压敏粘合层进行干燥步骤，并且随后用光、电子束等照射进行交联处理，然后使用。

本发明的可除去的压敏粘合片适用作制件加工的压敏粘合片，例如用于在半导体设备生产中晶片背面研磨的压敏粘合片。然而，可除去的压敏粘合片的用途没有特别限定于此用途，它可以被广泛应用，包括制备和加工各种制件或元件，其中以这样的方式使用压敏粘合片：在使用中或使用后能被剥离下来。其用途的例子还包括从各种生产装置、元件的表面保护和屏蔽上除去外部物质。

下面将参考下面的例子更详细地解释本发明，但不认作本发明局限于这些例子。下面，所有的份数和百分数都是重量，除非另有说明。

#### 参考例 1

向容量为 500ml 的不锈钢压力容器中，加入 100 份的丙烯酸正丁酯，5 份的丙烯酸，和 0.1 份的 2,2'-偶氮二异丁腈，在 25 $^{\circ}\text{C}$ ，其分别加入的总量为 200g。用搅拌桨搅拌这些内含物时，逐渐向容器中加入高纯度的二氧化碳，保持内部压力为 2MPa 几秒钟。其后，通过投料口将二氧化碳加入，用二氧化碳来取代压力容器中的空气。在该步骤之后，以相同的方式加入高纯度的二氧化碳，在 25 $^{\circ}\text{C}$ ，内压力保持 7MPa 一会儿。然后将容器加热到内部温度升高到 60 $^{\circ}\text{C}$ 。当内部温度已经达 60 $^{\circ}\text{C}$ ，再加入高纯度的二氧化碳，将内部压力调整在 20MPa。将容器保持在该状态 12 小时以进行聚合。然后，将内部压力回复到大气压而得到参考

例 1 的聚合物。

由凝胶渗透色谱法测得的该聚合物的重均分子量为 1,680,000。该聚合物中分子量为 100,000 或更少的组分的含量为 2.9%。

#### 参考例 2

- 5 向容量为 500ml 的配置有温度计、搅拌器、输氮管和回流冷凝器的三颈烧瓶反应器中，加入 100 份的丙烯酸正丁酯，5 份的丙烯酸，0.1 份的 2,2'-偶氮二异丁腈和 200 份的乙酸乙酯，其分别加入的总量为 200g。搅拌内含物，同时加入氮气约 1 小时，用氮气取代反应器中的空气。然后，将内部温度调整到 60℃，反应器在此状态下保持约 6 小时
- 10 进行聚合。由此，便得到了参考例 2 的聚合物溶液。

由凝胶渗透色谱法测得的该聚合物的重均分子量为 1,650,000。该聚合物中分子量为 100,000 或更少的组分的含量为 13.1%。

#### 参考例 3

- 向容量为 500ml 的不锈钢压力容器中，加入 77 份的丙烯酸 2-乙基己
- 15 基酯，20 份的 N-丙烯酰吗啉，3 份的丙烯酸，和 0.2 份的 2,2'-偶氮二异丁腈，在 25℃，其分别加入的总量为 200g。用搅拌桨搅拌这些内含物，同时逐渐向容器中加入高纯度的二氧化碳，保持内部压力为 2MPa 几秒钟。其后，通过投料口将二氧化碳加入，用二氧化碳来取代压力容器中的空气。在该步骤之后，以相同的方式加入高纯度的二氧化碳，在
- 20 25℃，内压力保持 7MPa 一会儿。然后将容器加热到内部温度升高到 60℃。当内部温度已经达 60℃，再加入高纯度的二氧化碳，将内部压力调整在 20MPa。将容器保持在该状态 12 小时以进行聚合。然后，将内部压力回复到大气压而得到参考例 3 的聚合物。

- 由凝胶渗透色谱法测得的该聚合物的重均分子量为 1,240,000。该聚
- 25 合物中分子量为 100,000 或更少的组分的含量为 9.52%。

#### 参考例 4

- 向容量为 500ml 的配置有温度计、搅拌器、输氮管和回流冷凝器的三颈烧瓶反应器中，加入 77 份的丙烯酸 2-乙基己基酯，20 份的 N-丙烯酰吗啉，3 份的丙烯酸，0.2 份的 2,2'-偶氮二异丁腈，和 200 份的乙
- 30 酸乙酯，其分别加入的总量为 200g。搅拌内含物，同时加入氮气约 1

小时，用氮气取代反应器中的空气。然后，将内部温度调整到 60℃，反应器在此状态下保持约 6 小时进行聚合。由此，便得到了参考例 4 的聚合物溶液。

由凝胶渗透色谱法测得的该聚合物的重均分子量为 1,120,000。该聚合物中分子量为 100,000 或更少的组分的含量为 18.39%。

#### 参考例 5

向容量为 500ml 的配置有温度计、搅拌器、输氮管和回流冷凝器的三颈烧瓶反应器中，加入 73 份的丙烯酸 2-乙基己基酯，10 份的丙烯酸正丁酯，15 份的 N,N-二甲基丙烯酰胺，5 份的丙烯酸，0.15 份的 2,2'-偶氮二异丁腈作为聚合引发剂和 100 份的乙酸乙酯，其分别加入的总量为 200g。搅拌内含物，同时加入氮气约 1 小时，用氮气取代反应器中的空气。然后，将内部温度调整到 58℃，反应器在此状态下保持约 4 小时进行聚合。由此，便得到了参考例 5 的聚合物溶液。

由凝胶渗透色谱法测得的该聚合物的重均分子量为 930,000。该聚合物中分子量为 100,000 或更少的组分的含量为 7.5%。

#### 参考例 6

向配置有冷凝器、输氮管、温度计和搅拌器的反应器中，加入由 59 份的丙烯酸丁酯、40 份的甲基丙烯酸丁酯和 1 份丙烯酸组成的单体混合物。向反应器中，再加入 0.02 份的 2,2'-偶氮二(2-脒基丙酰胺)二氢氯化物作为聚合反应引发剂，1.5 份的聚氧乙烯壬基苯基醚作为乳化剂，和 100 份的水。在将该内含物乳化之后，进行乳化聚合而得到参考例 6 的水溶液分散系。

由凝胶渗透色谱法测得的该聚合物 (sol) 的重均分子量为 2,100,000。该聚合物中分子量为 100,000 或更少的组分的含量为 8.9%。

#### 例 1

在 80g 的乙酸乙酯中溶解 20g 参考例 1 中得到的聚合物。向其中加入 0.2g 的多异氰酸酯化合物和 0.4g 的多官能团环氧化合物。搅拌该混合物，直到它变均匀。将所得的溶液施加到厚度为 50μm 的聚酯膜构成的基膜上。在干燥炉中将该涂层干燥，先在 70℃，然后在 130℃，每一次都为 3 分钟，而形成厚度为 35μm 的粘合层。由此，便制备出了可除

去的粘合片。

#### 对比例 1

向 100g 参考例 2 中得到的聚合物溶液中加入 0.33g 的多异氰酸酯化合物和 0.66g 的多官能团环氧化合物。搅拌该混合物，直到它变均匀。  
5 将所得的溶液施加到厚度为 50 $\mu$ m 的聚酯膜构成的基膜上。在干燥炉中将该涂层干燥，先在 70 $^{\circ}$ C，然后在 130 $^{\circ}$ C，每一次都为 3 分钟，而形成厚度为 35 $\mu$ m 的粘合层。由此，便制备出了可除去的粘合片。

#### 例 2

在 80g 的乙酸乙酯中溶解 20g 参考例 3 中得到的聚合物。向其中加入  
10 入 0.4g 的多异氰酸酯化合物和 0.2g 的多官能团环氧化合物。搅拌该混合物，直到它变均匀。将所得的溶液施加到厚度为 50 $\mu$ m 的聚酯膜构成的基膜上。在干燥炉中将该涂层干燥，先在 70 $^{\circ}$ C，然后在 130 $^{\circ}$ C，每一次都为 3 分钟，而形成厚度为 35 $\mu$ m 的粘合层。由此，便制备出了可除去的粘合片。

#### 对比例 2

向 100g 参考例 4 中得到的聚合物溶液中加入 0.33g 的多异氰酸酯化合物和 0.66g 的多官能团环氧化合物。搅拌该混合物，直到它变均匀。  
15 将所得的溶液施加到厚度为 50 $\mu$ m 的聚酯膜构成的基膜上。在干燥炉中将该涂层干燥，先在 70 $^{\circ}$ C，然后在 130 $^{\circ}$ C，每一次都为 3 分钟，而形成  
20 厚度为 35 $\mu$ m 的粘合层。由此，便制备出了可除去的粘合片。

#### 例 3

向 100g 参考例 5 中得到的聚合物溶液中加入 0.33g 的多异氰酸酯化合物和 0.66g 的多官能团环氧化合物。搅拌该混合物，直到它变均匀。  
25 将所得的溶液施加到厚度为 50 $\mu$ m 的聚酯膜构成的基膜上。在干燥炉中将该涂层干燥，先在 70 $^{\circ}$ C；然后在 130 $^{\circ}$ C，每一次都为 3 分钟，而形成厚度为 35 $\mu$ m 的粘合层。由此，便制备出了可除去的粘合片。

#### 例 4

向 100g 参考例 6 中得到的水溶液分散体中加入 3g 含有噁唑啉基团的水溶性交联剂。搅拌该混合物，直到它变均匀。将所得的溶液施加到  
30 厚度为 50 $\mu$ m 的聚酯膜构成的基膜上，而形成厚度为 10 $\mu$ m 的粘合层。

由此，便制备出了可除去的粘合片。

#### 评价测试

用如下方法评价例子和对比例中得到的压敏粘合片的粘合强度和晶片的有机污垢。所得结果如表 1 所示。

5

表 1

	粘合强度 (N/10mm)	晶片的有机污垢 (原子的%)
例 1	6.18	2.5
对比例 1	5.20	18.7
例 2	1.77	14.05
对比例 2	0.98	24.94
例 3	2.10	4.80
例 4	1.21	10.3

(粘合强度)

将例子和对比例中制备的每一个压敏粘合片切成的带状试件，施加到表面已经用 #280 砂纸抛光的不锈钢板上。为此用途，在该带状物上用 2kg 的辊对着该板来回辊压一次来压制该粘合带。将该样品放置 30 分钟，然后进行常规的粘合强度 (N/10mm 宽) 检测,在 180℃时，从该不锈钢板上剥离。剥离速率为 300mm/min。

(晶片有机污垢)

将例子和对比例中制备的每一个压敏粘合片切成的带状试件，施加用汽相淀积铝涂覆的晶片上。将该样品在 40℃放置一天。然后，除去带状试件，用 ESCA (5400 型，由 Albackfai 生产) 测量转移到晶片上的有机物质的数量。而且，也以相同的方法测试未经受该带应用的晶片。根据测得的碳原子数量的增长来计算转移的有机物质 (原子的%) 的数量。

表 1 所示：在每一个例子中得到的压敏粘合片与对应对比例中得到的压敏粘合片相比，其都具有较高的粘合强度，而且大大地减少了晶片的有机污垢。

由于本发明的可除去的压敏粘合片含有压敏粘合剂，其包括作为原

- 料聚合物的减少了低分子组分含量的高分子聚合物,该压敏粘合层不但粘合力好,而且粘合强度也极强。而且,该可除去的压敏粘合片当在制件加工等中用于向其上固定粘附体时,具有适度的胶粘性而不会从粘附体上剥离下来。在制件加工等之后,该压敏粘合片可以容易地从粘附体上容易地除去,而不弄脏它们。特别是,可除去的压敏粘合片当用作例如半导体晶片加工的辐射固化压敏粘合片时,其在加工中例如研磨或切割具有高粘性,以有利于加工,并且,在加工之后,通过射线辐射固化,可以容易地除去,而不会导致晶片断裂等。而且,该压敏粘合片既不会由于固化散发出强烈的气味,也不会留有约微米或亚微米级的残余粘合剂污垢。因此,由于这种污垢导致的集成电路背面/封装树脂可能发生的分离是不可能的。